

University of Groningen

Niobium sulfides and selenides

Kadijk, Fetze

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1969

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Kadijk, F. (1969). *Niobium sulfides and selenides*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SUMMARY

This thesis describes the results of investigations of the systems niobium-sulfur and niobium-selenium.

Chapter I indicates the importance of research on chalcogenides of transition metals, both from a fundamental point of view and in relation with possible applications. Some basic principles on simple layer structures are given. Chapter II describes the experimental techniques used in our investigations.

Chapter III gives the results of the investigations on the Nb-S system. The compositions and structures of the phases Nb_3S_4 and Nb_{1-x}S could be determined. In these phases the metal atoms are coordinated by six sulfur atoms forming a distorted octahedron. Nb_3S_4 is hexagonal; characteristic features of the structure are the presence of zig-zag chains of metal atoms with short metal-metal distances and of empty channels in the lattice. Two modifications of the phase Nb_{1-x}S ($0 \lesssim x \leq 0.08$) were found, with a reversible transition at 780°C . The structures of both forms can be regarded as superstructures of the NiAs type. Triangular clusters of metal atoms are present in the hexagonal low-temperature modification; in the orthorhombic high-temperature form the metal atoms form zig-zag chains, as in Nb_3S_4 . Some additional information on sulfur-rich niobium sulfides is also given.

Chapter IV describes the investigations of the system niobium-selenium. The diselenides of niobium and related phases with composition $\text{Nb}_{1+x}\text{Se}_2$ crystallize with layer structures. The SeNbSe layers can be stacked upon each other in different ways. Therefore, several modifications exist. The stacking order is dependent on the composition and the temperature of preparation of the sample. Normally, the coordination of the metal atoms in NbSe_2 is trigonal-prismatic, but octahedral (trigonal-antiprismatic) coordination is found above about 900°C . The two types of coordinations transform reversibly into each other, as was shown by differential thermal analysis and by high-temperature X-ray diffraction. Furthermore, the composition and structure

of the phase Nb_2Se_3 were determined. The metal atoms are in a distorted octahedral coordination of chalcogens; the metal atoms form zig-zag chains with short intermetallic distances, similar to the chains in Nb_3S_4 and h.t. Nb_{1-x}S .

Chapter V briefly reviews some physical properties of niobium chalcogenides. Chapter VI discusses the short metal-metal distances found in many niobium compounds.

SAMENVATTING

Hoofddoel van het in dit proefschrift beschreven onderzoek was het bestuderen van de binaire systemen niobium-zwavel en niobium-seleen.

In hoofdstuk I wordt gewezen op het belang van het onderzoek aan chalcogeniden van overgangsmetalen, zowel uit wetenschappelijk oogpunt als met het oog op eventuele toepassingen. Voorts worden enige basisbegrippen behandeld met betrekking tot eenvoudige plaatstructuren, zoals die verder in het proefschrift ter sprake komen. Hoofdstuk II geeft een overzicht van de gebruikte experimentele technieken.

In hoofdstuk III worden de resultaten gegeven van het fase-onderzoek aan het Nb-S systeem. Samenstelling en structuur van de fasen Nb_3S_4 en Nb_{1-x}S konden worden opgehelderd. In deze fasen zijn de metaalatomen omringd door vervormde octaëders van zes zwavelatomen. Nb_3S_4 is hexagonaal; kenmerkende aspecten van de structuur zijn het optreden van zig-zag ketens van metaalatomen en het voorkomen van lege kanalen in het rooster. De fase Nb_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.08$) komt in twee modificaties voor, die reversibel in elkaar overgaan bij 780°C . De structuren van beide vormen kunnen worden opgevat als superstructuren van het NiAs type. In de (hexagonale) lage-temperatuur-modificatie worden driehoekige clusters van metaalatomen gevonden, terwijl in de (orthorhombische) hoge-temperatuur-modificatie de metaalatomen oneindige zig-zag ketens vormen, zoals in Nb_3S_4 . Verder worden enige gegevens over zwavelrijke niobiumsulfiden vermeld, die de bestaande literatuur aanvullen en/of bevestigen.

In hoofdstuk IV zijn beschreven de onderzoeken in het systeem niobium-seleen. De diseleniden van niobium en de verwante fasen $\text{Nb}_{1+x}\text{Se}_2$ kristalliseren in plaatstructuren; de SeNbSe platen kunnen op verschillende manieren worden gestapeld, zodat meerdere modificaties voorkomen. Samenstelling en bereidingstemperatuur blijken bepalend te zijn voor de stapel-volgorde. De metaalatomen in NbSe_2 zijn gewoonlijk trigonaal-prismatisch omringd door zes seleenatomen, maar boven ca 900°C treedt octaëdrische omringing

op. Het reversibel in elkaar overgaan van beide omringingstypen werd aangetoond met behulp van hoge-temperatuur röntgendiffractie en met differentieel thermische analyse. Verder werden samenstelling en structuur van de fase Nb_2Se_3 bepaald. De metaalatomen zijn omgeven door zes seleenatomen in de vorm van een gedeformeerde octaëder; zij vormen zig-zag ketens op soortgelijke wijze als in Nb_3S_4 en h.t. Nb_{1-x}S .

Hoofdstuk V geeft een kort overzicht van de fysische eigenschappen van niobiumchalcogeniden. In hoofdstuk VI worden de korte metaal-metaal afstanden, die in vele niobiumverbindingen optreden, besproken.